

JP 04005212

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-189746

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 1 1 B 5/704

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7215-5D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-5212

(22)出願日

平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 柳井 秀敏

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株

式会社情報科学研究所内

(72)発明者 上田 幸弘

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株

式会社情報科学研究所内

(74)代理人 弁理士 宇高 克己

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】 走行特性や記録・再生特性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

【構成】 非磁性支持体の一面側に磁性層が設けられ、他面側に $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子及び脂肪酸の金属塩を含む層が設けられてなる磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体の一面側に磁性層が設けられ、他面側に $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子及び脂肪酸の金属塩を含む層が設けられてなることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気テープなどの磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【発明の背景】例えば、磁気テープ等の塗布型の磁気記録媒体は、一般に、磁性粉末、バインダ、その他各種の添加剤及び溶剤を混練して得た磁性塗料を、ポリエステルフィルム等のベースフィルム上に均一に塗布して乾燥し、その後磁性塗膜層を鏡面仕上げして構成されている。

【0003】ところで、この種の磁気記録媒体において、磁性塗膜層と反対側の面にカーボンブラックを含有させた塗膜、所謂バックコート層を設けたものが提供されている。すなわち、カーボンブラックを含有させたバックコート層により、①帯電防止の機能、②適度な表面粗さをもたせることによる貼り付き防止の機能を発揮させ、走行特性の改善、そして記録・再生特性の向上を図っているのである。

【0004】しかしながら、含ませたカーボンブラックによりバックコート層の表面を適度に粗させたといっても、すなわち適度な表面粗さであると言っても、粗いことに違いはなく、この粗さが磁性層に転写されることになり、走行特性の改善や記録・再生特性の向上には限界のあることが判って来た。

## 【0005】

【発明の開示】本発明の目的は、走行特性や記録・再生特性に優れた磁気記録媒体を提供することである。この本発明の目的は、非磁性支持体の一面側に磁性層が設けられ、他面側に $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子及び脂肪酸の金属塩を含む層が設けられてなることを特徴とする磁気記録媒体によって達成される。

【0006】磁気記録媒体に使用される磁性粉末としては、強磁性酸化鉄、強磁性二酸化クロム、強磁性合金粉末などを使用できる。強磁性酸化鉄には2価の金属が添加されていても良い。2価の金属としてはCr, Mn, Co, Ni, Cu, Znなどがあり、上記酸化鉄に対して例えば1~10原子%の範囲で添加され得る。強磁性二酸化クロムはCrO<sub>2</sub>及びこれにNa, K, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Tc, Ru, Sn, Ce, Pbなどの金属、P, Sb, Teなどの半導体、又はこれらの金属の酸化物を0~20重量%添加したCrO<sub>2</sub>が使用できる。特に、上記の強磁性酸化鉄及び強磁性二酸化クロムにおいて、その針状比は2/1~20/1程度、好ましくは5/1以上、平均長が0.1~2.0

$\mu$ のものを用いることができる。上記の強磁性合金粉末は金属分が75重量%以上であり、金属分の80重量%又はそれ以上が少なくとも一種の強磁性金属（例えば、Fe, Co, Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni, Fe-Co-Ni）であり、金属分の20重量%又はそれ以下、好ましくは0.5~5重量%がAl, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hf, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, B, Pなどの組成を有するものである。尚、この強磁性合金粉末は長径が0.5 $\mu$ m以下の粒子であることが好ましい。又、微小平板状のバリウムフェライト及びそのFe原子の一部がTi, Co, Zn, V, Nb等の一種又は二種以上で置換された磁性粉なども用いることができる。

【0007】磁気記録媒体の磁性塗膜層に用いられるバインダ樹脂（結合剤）としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または反応型樹脂やこれらの混合物を併用することができる。例えば、熱可塑性樹脂としてはポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-スチレン共重合体、メタクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-スチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ポリ非化ビニル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等）、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂（ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体等）及びこれらの混合物が挙げられる。熱硬化性樹脂または反応性樹脂としては、フェノール・ホルマリン-ノボラック樹脂、フェノール・ホルマリン-レゾール樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、乾性油変性アルキッド樹脂、石炭酸樹脂変性アルキッド樹脂、マレイン酸樹脂変性アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂と硬化剤（ポリアミン、酸無水物、ポリアミド樹脂、その他）、末端イソシアネートポリエステル湿気硬化型樹脂、末端イソシアネートポリエーテル湿気硬化型樹脂、ポリイソシアネートプレポリマー（ジイソシアネートと低分子量トリオールとを反応させて得た1分子内に3個以上のイソシアネート基を有する化合物、ジイソシアネートのトリマーおよびテトラマー）、ポリイソシ

アネートプレポリマーと活性水素を有する樹脂（ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、パラヒドロキシスチレン共重合体など）、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらバインダ樹脂成分は、磁性粉末100重量部に対して約10～100重量部、好ましくは5～30重量部の範囲で使用される。

【0008】磁気記録媒体の磁性塗膜層には上記の成分の他、この分野で通常使用される添加剤として分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤、防錆剤、防微剤等が加えられても良い。分散剤としては炭素数12～18個の脂肪酸（ $R_1COOH$ 、 $R_1$ は炭素数11～17個のアルキルまたはアルケニル基）、前記の脂肪酸のアルカリ金属（Li, Na, K等）又はアルカリ土類金属（Mg, Ca, Ba等）からなる金属塩、前記の脂肪酸エステルのフッ素を含有した化合物、前記の脂肪酸のアミド、ポリアルキレンオキシサイドアルキルリン酸エステル、レシチン、トリアルキルポリオレフィンオキシ第四アンモニウム塩（アルキルは炭素数1～5個、オレフィンエチレン、プロピレン等）等が挙げられる。この他に炭素数12以上の高級アルコール、硫酸エステル等もある。これらの分散剤は磁性粉100重量部に対して10重量部以下の範囲で添加され得る。

【0009】潤滑剤としては、上記分散剤も効果があるが、ジアルキルポリシロキサン（アルキル基は炭素数1～5個）、ジアルコキシポリシロキサン（アルコシ基は炭素数1～4個）、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン（アルキル基は炭素数1～5個、アルコシ基は炭素数1～4個）、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン（アルキル基は炭素数1～5個）等のシリコンオイル、グラファイト等の導電性微粉末、二硫化モリブデン、二硫化タングステン等の無機微粉末、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン-塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末、 $\alpha$ -オレフィン重合体、常温で液状の不飽和脂肪酸炭化水素、炭素数12～20個の一塩基性脂肪酸と炭素数3～12個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類などが挙げられる。これらの潤滑剤は、磁性粉100重量部に対して0.1～15重量部の範囲で添加される。

【0010】研磨剤としては溶融アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム（ $Cr_2O_3$ ）、コランダム、人造コランダム、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）等が挙げられる。これらの研磨剤は、モース硬度が5以上であり、平均粒子径が0.05～5 $\mu m$ の大きさのものが使用され、特に好ましくは0.1～2 $\mu m$ である。そして、これらの研磨剤は、磁性粉100重量部に対し0.5～15重量部の範囲で添加される。

【0011】帯電防止剤としてはカーボンブラック等の導電性微粉末、サポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキシサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ピリジンその他の複素環類、ホスホニウム又はスルホニウム等のカチオン界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類等の両性活性剤などが挙げられる。このような導電性微粉末は磁性粉100重量部に対して10重量部以下の範囲で添加される。上記の界面活性剤は単独または混合して添加してもよい。これらは帯電防止剤として用いられるものがあるが、時としてその他の目的、例えば分散、磁気特性の改良、潤滑性の改良、塗布助剤として適用される場合もある。

【0012】防錆剤としてはリン酸、スルファミド、グアニジン、ピリジン、アミン、尿素、ジシクロメート、カルシウムクロメート、ストロンチウムクロメート等が使用できるが、特にジシクロヘキシルアミンナイトライト、シクロヘキシルアミンクロメート、ジイソプロピルアミンナイトライト、ジエタノールアミンホスフェート、シクロヘキシルアンモニウムカーボネート、ヘキサメチレンジアミンカーボネート、プロピレンジアミンステアレート、グアニジンカーボネート、トリエタノールアミンナイトライト、モルフォリンステアレート等の気化性防錆剤（アミン、アミド又はイミドの無機酸塩または有機酸塩）を使用すると防錆効果が向上する。これらの防錆剤は強磁性微粉末100重量部に対して20重量部以下の範囲で使用される。

【0013】防微剤としてはサルチルアニライド、酸化ビス（トリブチルスズ）、フェニルオレイン酸水銀、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸水銀、ペンタクロロフェノール、トリクロロフェノール、p-ジニトロフェノール、ソルビン酸、p-オキシ安息香酸ブチル、ジヒドロアセト酸などがあり、結合剤100重量部に対して5重量部以下の範囲で使用される。

【0014】磁性塗膜層を構成する磁性塗料の製造に用いられる溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系の溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系の溶剤、エーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系の溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等のタール系（芳香族炭化水素系）の溶剤、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素系の溶剤を適宜選択して使用できる。

【0015】磁気記録媒体に用いられる非磁性の支持体

の素材としてはポリエチレンテフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチックの他、アルミニウム、銅、スズ、亜鉛又はこれらを含む非磁性合金などの非磁性金属類、ガラス、陶器、磁気などのセラミック類、紙、バライタまたはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体などの炭素数2~10の $\alpha$ -ポリオレフィン類を塗布またはラミネートした紙などの紙類も使用できる。これらの非磁性支持体は使用目的に応じて透明あるいは不透明であっても良い。

【0016】非磁性の支持体の裏面側（磁性層と反対側の面）には、走行安定性の向上、帯電防止、ワウ、フラッターの防止などの目的で所謂バックコート層が設けられる。そして、このバックコート層には上記の目的を達成する為に、これまでカーボンブラックが添加されて来た訳であるが、カーボンブラックの添加では前記の問題点（磁性層への表面粗さの転写）が認められたことから、本発明にあっては、バックコート層にカーボンブラックを実質上添加させない技術を開発したのである。

【0017】すなわち、バックコート層に対する研究開発が鋭意押し進められて行った結果、バックコート層中に $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子及び脂肪酸の金属塩を含ませることで、カーボンブラックを実質上添加させなくとも、上記の目的が達成されることが判った。例えば、 $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子、脂肪酸の金属塩、前記のバインダ樹脂（中でも、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系の樹脂、ポリエステル樹脂、ニトロセルロース系の樹脂など）及び溶剤を混練、分散した塗料を支持体の裏面に塗布、乾燥することにより、本発明に係るバックコート層が構成される。磁性層とバックコート層とはどちらが先に設けられても良い。

【0018】本発明において用いられる $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子化合物としては、例えばポリピロール、ポリメチルピロール、ポリメチルチオフェン、ポリアズレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン等が好ましい代表的な例として挙げられる。その他、抵抗値が $10^3 \Omega$ 以下の高分子化合物であれば使用することができる。尚、これらの中でもポリピロールが最も好ましい。そして、 $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子化合物の使用量はバックコート層を構成するバインダ樹脂100重量部に対し約0.02~15、望ましくは0.1~10重量部程度が好ましい。

【0019】本発明の $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子化合物は、該高分子化合物のモノマーと触媒、好まし

くはドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄とメチルエチルケトン等の溶剤等を混合し、さらには場合により脂肪酸の金属塩を添加しておき、重合を行わせることで得られる。尚、重合条件は、モノマー1モルに対して触媒0.1~3モルを配合し、反応条件は室温で15~25時間程度とすれば良い。

【0020】 $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子化合物と共に含有させられる脂肪酸の金属塩としては、炭素数12~18の高級脂肪酸の金属塩が好ましい。例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カドミウム、パルミチン酸アルミニウム等が好ましい代表的な例として挙げられる。そして、 $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子化合物の使用量はバックコート層を構成するバインダ樹脂100重量部に対し約5~200、望ましくは10~50重量部程度が好ましい。

【0021】又、塗膜硬度を調整する目的で硬化剤が用いられても良い。硬化剤としては、例えばジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルの反応生成物、ヘキサメチレンジイソシアネート3モルのビュレットアダクト化合物、トリレンジイソシアネート5モルのイソシアヌレートアダクト化合物、トリレンジイソシアネート3モルとヘキサメチレンジイソシアネート2モルのイソシアヌレートアダクト化合物、及びジフェニルメタンジイソシアネートのポリマー等のポリイソシアネート化合物がある。尚、このようなポリイソシアネート化合物の使用量は、通常、バインダ樹脂と同等又はそれ以下の量である。

【0022】磁性粉及びバインダ樹脂などが混練されて磁性塗料に、又、 $\pi$ 共役構造に基づく導電性の高分子、脂肪酸の金属塩及びバインダ樹脂などが混練されてバックコート塗料とされる訳であるが、混練に際しては各種の混練機、例えば二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグライダー、Szegvariアトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスペーサー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などが用いられる。

【0023】非磁性の支持体上に磁性塗料やバックコート塗料などを塗布する方法としては、例えばエアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、押し出しコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレコート、スピコート等を利用でき、その他の方法も可能である。

【0024】そして、上記のような磁性粉末、結合剤、各種の添加剤を溶剤に混練分散した磁性塗料及びバック

コート層の塗料を、非磁性の支持体の各々の面に塗布、乾燥、必要に応じて配向させることによって本発明の磁気記録媒体が得られる。以下、実施例により具体的に説明する。

# 【0025】

## 【実施例】

〔実施例1〕磁性粉100重量部、エチレンオキサイド付加ノニルフェノールセスキリン酸エステル2重量部、カーボンブラック4重量部、平均粒径25nmのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2重量部、VAGH（UCC社の塩化ビニル-酢酸ビニル-ポリビニルアルコール共重合体）12重量部、ニッポラン2304（日本ポリウレタン工業（株）のポリウレタン樹脂）12重量部、ブチルステアレート2重量部、メチルエチルケトン150重量部、トルエン50重量部の混合物をボールミルにより48時間混練し、そしてコロネートL（日本ポリウレタン工業（株）のポリイソシアネート化合物）2.5重量部を添加して30分間さらに混練した後、この磁性塗料を14μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に乾燥膜厚が4μmとなるように塗布し、磁場配向処理、乾燥した。

【0026】又、ピロール5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄の30%水溶液10重量部、メチルエチルケトン150重量部を0.3lの容器に入れ、25℃で18時間攪拌して得たポリピロール5重量部に、ステアリン酸亜鉛を10重量部、ニッポラン2304を15重量部、ニトロセルロースを25重量部、メチルエチルケトン150重量部、トルエンを200重量部、シクロヘキサノン100重量部添加し、この混合物をボールミルにより96時間混練し、さらにコロネートLを20重量部添加して30分間混練した後、このバックコート塗料を乾燥膜厚が1μmとなるようポリエチレンテレフタレートフィルムの裏面に塗布した。

【0027】このようにして得たものを1/2インチ幅にスリットして磁気テープを得た。

\*〔実施例2〕実施例1において、バックコート塗料におけるステアリン酸亜鉛の代わりにステアリン酸アルミニウムを8重量部用いて同様に行い、磁気テープを得た。

〔実施例3〕実施例1において、バックコート塗料におけるステアリン酸亜鉛の代わりにパルミチン酸アルミニウムを6重量部用いて同様に行い、磁気テープを得た。

【0028】〔比較例1〕実施例1において、バックコート塗料におけるポリピロールの代わりに導電性カーボンブラックを用いて同様に行い、磁気テープを得た。

〔比較例2〕実施例1において、バックコート塗料におけるステアリン酸亜鉛の代わりに酸化亜鉛10重量部を用いて同様に行い、磁気テープを得た。

【0029】〔比較例3〕実施例1において、バックコート塗料におけるステアリン酸亜鉛の代わりにステアリン酸10重量部を用いて同様に行い、磁気テープを得た。

# 【0030】

〔特性〕上記各例で得た磁気テープをテープデッキに装着し、走行テストを200回繰り返して行い、走行テスト前後におけるバックコート層の摩擦係数μを測定したので、その結果を表1に示す。尚、摩擦係数μは、

（株）横浜システム研究所製のテープ走行試験機TBT-300Dを用い、テープを5mm径のシリンダにバックコート層が180°接触する状態で3.3cm/秒の速度で走行させ、巻出側及び巻取側のテンションを測定することにより求めたものである。

【0031】又、温度23℃、湿度50%RHの雰囲気下で24時間放置した後、表面電気抵抗を測定したので、この測定値を併せて表1に示す。尚、表面電気抵抗の測定には、ADVANTEST社のTR8611（ANALOG DIGITAL HIGH MEGOHM METER）を用い、電極間ギャップを1/2インチで行った。

# 【0032】

\*

表 1

	走行テスト前のμ	走行テスト後のμ	表面電気抵抗
実施例1	0.22	0.24	7×10 <sup>7</sup>
実施例2	0.23	0.24	8×10 <sup>7</sup>
実施例3	0.24	0.26	8×10 <sup>7</sup>
比較例1	0.23	0.25	8×10 <sup>11</sup>
比較例2	0.38	0.46	9×10 <sup>7</sup>
比較例3	0.23	0.36	7×10 <sup>7</sup>

これによれば、本発明になる磁気記録媒体の走行安定性※ ※が優れていることが判る。